

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-009703

(43)Date of publication of application : 19.01.1993

---

(51)Int.Cl. C23C 8/28  
C21D 1/06

---

(21)Application number : 03-159121

(71)Applicant : NKK CORP  
OOYA NETSUSHIYORI KK

(22)Date of filing : 28.06.1991

(72)Inventor : OUCHI CHIAKI  
SUENAGA HIROYOSHI  
OYA HIROSHIGE  
ITOU TSUNENORI

---

(54) SURFACE HARDENING TREATMENT OF TITANIUM MATERIAL

## (57)Abstract:

PURPOSE: To easily form a hardened layer without roughening the surface of a Ti-based alloy by heating the Ti-based alloy to a specific temp. or above in an atmosphere contg. CO<sub>2</sub> at a specific ratio.

CONSTITUTION: After the members consisting of pure Ti or various kinds of Ti alloys are inserted into an industrial furnace, etc., gases, such as Ar, He and N<sub>2</sub> which are inert to the Ti are supplied into the furnace to substitute the atmosphere in the furnace with the inert gaseous atmosphere. The CO<sub>2</sub>-contg. atmosphere which consists of  $\leq 1/2$  CO<sub>2</sub> gaseous partial pressure and the balance at least one kind of the inert gases, such as Ar, He and N<sub>2</sub> and has  $\leq 1/10$  oxygen partial pressure in a  $\geq 500^\circ$  C region is maintained in the furnace and the Ti-based alloy members are heated to  $\geq 700^\circ$  C by raising the temp. of the furnace. The C and O<sub>2</sub> by the cracking of the gaseous CO<sub>2</sub> diffuse from the surface to the inside of the Ti-based alloy members without roughening the surface of the Ti-based alloy members by oxidation. The hardened layer having  $\geq 500$  hardness Hv is formed at  $\geq 5\mu\text{m}$  thickness on the surface by the solutionization strengthening thereof.

---

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.06.1993

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2584551

[Date of registration] 21.11.1996

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-9703

(43)公開日 平成5年(1993)1月19日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 8/28		8116-4K		
C 2 1 D 1/06	A	9269-4K		

審査請求 未請求 請求項の数5(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平3-159121

(22)出願日 平成3年(1991)6月28日

(71)出願人 000004123

日本鋼管株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号

(71)出願人 591142024

大屋熱処理株式会社

神奈川県厚木市上依知字上ノ原3012番地3

(72)発明者 大内 千秋

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日

本鋼管株式会社内

(72)発明者 末永 博義

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日

本鋼管株式会社内

(74)代理人 弁理士 鈴江 武彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 チタン材の表面硬化処理方法

(57)【要約】

【構成】チタン材をCO<sub>2</sub> ガスを含む雰囲気中で加熱処理してチタン材の表面に硬化層を形成する。

【効果】表面の荒れを伴うことなく、簡便に、深い硬化層が得られるチタン材の表面硬化処理方法が提供される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 チタン材をCO<sub>2</sub> ガスを含む雰囲気中で加熱処理することを特徴とするチタン材の表面硬化処理方法。

【請求項2】 加熱処理雰囲気が、CO<sub>2</sub> ガスと、Ar、He及びN<sub>2</sub>のうちの1種以上を含むガスとの混合ガス雰囲気であることを特徴とする請求項1に記載のチタン材の表面硬化処理方法。

【請求項3】 加熱処理温度が700℃以上であることを特徴とする請求項1又は2に記載のチタン材の表面硬化処理方法。

【請求項4】 CO<sub>2</sub> ガス分圧が1/2以下であることを特徴とする請求項1乃至3いずれか1項に記載のチタン材の表面硬化処理方法。

【請求項5】 500℃以上の温度域での酸素分圧が1/10以下であることを特徴とする請求項1乃至3いずれか1項記載のチタン材の表面硬化処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明はチタン材の表面硬化処理方法に関する。

【0002】

【従来技術】 チタン材に適用されている表面硬化処理方法には、イオンブレーティングに代表されるPVD (Physical Vapor Deposition) 法やCVD (Chemical Vapor Deposition) 法、あるいは真空加熱炉を用いた窒素ガスによる窒化処理方法などがある。これら従来方法の共通した欠点として (1) バッチ処理方法に限定される、 (2) 処理時間が長い割りに表面から深い硬化層が得られない、 (3) 設備費が高価なうえに工数がかかる、 (4) 以上の結果として表面硬化処理費用が非常に高価である、などが挙げられる。

【0003】 また硬質Crメッキ法などの適用も考えられるが、これをチタン材料に適用した場合には硬化層が薄く、耐久性や安定性に問題を有している。

【0004】 近年、上記の問題を解決すべく、種々の表面硬化処理方法が提案されているが、いまだ十分な効果が得られていないのが現状である。

【0005】 例えば特開昭61-284559号公報には、表面酸化皮膜を形成させた後、真空中又は不活性ガス中でチタン材を加熱し、表面酸化皮膜を消失させるという方法が開示されている。しかし、この方法では表面は金属光沢を示すものの、一度表面に酸化皮膜を形成させるため、表面がどうしても荒れてしまうという欠点がある。

【0006】 また特開昭61-69956号公報には、H<sub>2</sub>、-O<sub>2</sub>、-N<sub>2</sub>、雰囲気中でチタン材を加熱することにより表面硬化層を得る方法が提案されている。しかし、この方法では、鉄鋼材料への浸炭処理方法 (特開昭63-72821号公報参照) をチタン材に適用する場合と

同様、チタン中に水素が含有されてしまい、後工程の脱水素が必要不可欠になり、工程が複雑化するという欠点を有している。

【0007】 また、本願発明者らはすでにCaCO<sub>3</sub> 粉末を用いたバックプロセスによるチタン材の表面硬化処理方法を提案している (特開昭63-195258)。この方法は上記従来方法に比較して短時間処理により非常に高い表面硬度と深い硬化層が得られる利点を有している。しかしながら、(1) 表面硬化処理温度がCaCO<sub>3</sub> 粉末の分解温度である898℃以上に限定される、(2) CaO、粉末をバックするために工数がかかる、などの欠点を有している。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 この発明はかかる事情に鑑みてなされたものであって、表面の荒れを伴うことなく、簡便に、深い硬化層が得られるチタン材の表面硬化処理方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段及び作用】 この発明は、上記課題を解決するために、チタン材をCO<sub>2</sub> ガスを含む雰囲気中で加熱処理することを特徴とするチタン材の表面硬化処理方法を提供する。これにより、酸素及び炭素が固溶した深い表面硬化層を得ることができる。

【0010】 この場合のCO<sub>2</sub> ガスはチタン材の表面で還元され酸素、炭素源として働く。そして、この酸素、炭素はいずれもチタン材に対し顕著な固溶硬化能を示す。酸素及び炭素は、チタン材のα域、β域の両相において固溶度が十分高く、また両元素とも侵入型元素のために拡散速度が著しく速いため、α域、β域のいずれの温度域においても従来法と比較して著しく短時間の処理により高い表面硬度と深い硬化層が得られることとなる。

【0011】 この場合に、加熱処理雰囲気は、CO<sub>2</sub> ガスと、Ar、He及びN<sub>2</sub>のうちの1種以上を含むガスとの混合ガス雰囲気であることが好ましい。Ar、He、N<sub>2</sub> ガスはチタン材に対し不活性であるため、CO<sub>2</sub> ガスの分圧を下げ、CO<sub>2</sub> ガスによるチタン材の過剰酸化を防止し、表面荒れを防ぐ効果がある。これらの混合ガスの成分組成は表面硬化特性及び表面荒れに影響は及ぼさず、CO<sub>2</sub> ガス分圧のみが表面硬化特性及び表面荒れに影響を及ぼす。このため表面硬化処理後の表面粗さR<sub>max</sub> を、ショットなどの処理のみで使用可能な10μm以下とするには、CO<sub>2</sub> 分圧を一定範囲にコントロールすることが必要であり、この値を1/2以下とすることが好ましい。

【0012】 加熱はチタン材とCO<sub>2</sub> ガスとを活性化し、これらの間の反応を促進するために行う。従って、高温であるほど、CO<sub>2</sub> ガスの分解が速く生じ、併せて酸素、炭素のチタン材中の拡散速度も速くなるため、深い硬化層を得ることができる。実用的には10時間以

内の硬化処理でHv500以上の硬化層を深さ5 $\mu$ m以上で形成することが好ましく、このような観点からは加熱処理温度が700℃以上であることが要求される。

【0013】本発明の熱処理に際しては、気密性の高い一般の熱処理炉（ピット炉や管状炉）、又は鋼の浸炭や窒化処理に用いられている工業炉を利用することができるが、これらに限定されず種々の炉を使用することができる。

【0014】加熱処理の実例を上げると、上述したピット炉、管状炉、又は工業炉の中にチタン材を挿入後、昇温前にまずArやHe、N<sub>2</sub>などのチタン材に対し不活性なガスを連続的に吹き込んで炉内を置換した後、一定のCO<sub>2</sub>ガス分圧に制御された混合ガスに切り換え、昇温、加熱硬化処理を行う。そして、加熱硬化処理後、処理材を炉冷又は急冷する。この昇温、冷却過程や表面硬化処理中（混合ガス中の不純物としての酸素）に過剰の酸素が存在する場合、酸化により表面荒れが発生することとなり、したがって表面硬化処理後の表面粗さR<sub>max</sub>を、表面硬化処理後そのまま使用可能な5 $\mu$ m以下とするには、500℃以上の温度域での酸素分圧を1/10以下とすることが好ましい。

【0015】上述したように、本発明におけるチタン材の表面硬化の機構は、雰囲気ガス中のCO<sub>2</sub>ガスがチタン表面で反応して還元され、酸素と炭素とに分解し、これらがチタン表面から内部に拡散し、これらが侵入型元素であることから固溶強化によりチタン材の表面が硬化することに基づいている。従って、処理温度の制約がなく、前述したバックプロセスでは不可能であった898℃以下での処理が可能である。特に純チタンの表面硬化処理では結晶粒成長の抑制の観点から低温処理が望ましいが、本法によってこれが可能となる。

【0016】なお、本発明におけるチタン材は、純チタン、各種チタン合金、各種チタン基金属間化合物を総称するものであり、このように材料による制限がないことも本発明の特徴である。

【0017】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。

【0018】実験に用いたチタン材はCP2種純チタンとTi-6%Al-4%Vチタン合金であり、1mm板厚、幅30mm、長さ50mmの板状サンプルの表面を研削し、表面粗さR<sub>max</sub>を2 $\mu$ m以下として供試材とした。表面硬化処理は管状炉又はピット炉を用いて行った。いずれの炉もCO<sub>2</sub>、Ar、He、N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>の混

合ガスを使用することが可能であり、付属のガス分析装置によりCO<sub>2</sub>ガス等の濃度を測定した。

【0019】まず、Ti-6%Al-4%V合金を800℃で3時間、CO<sub>2</sub>+Ar雰囲気（CO<sub>2</sub>分圧1/4）で加熱し、表面硬化処理した場合の試料表面から板厚方向の酸素と炭素の濃度分布をX線マイクロアナライザーで調査した。その結果を図1に示す。この図に示すように、表面部分において両元素とも著しく濃度が高くなっており、表面側からこれらの元素が同時に侵入していることが確認された。

【0020】次に、純チタン（CP2種チタン）をCO<sub>2</sub>分圧1/10及び1/20で、温度を800℃、950℃にて20分間乃至3時間加熱処理した際における、表面から深さ方向の硬度分布（荷重5gの微小硬度計を使用）を測定した。比較のため、従来の真空加熱炉におけるガス窒化法（800℃、30時間）を用いた場合についても測定した。その結果を図2に示す。この図に示すように、従来の真空加熱炉によるガス窒化法に比較して本発明の方法では極めて短時間の処理で、より深い硬化層が得られていることが確認された。

【0021】図3は、同様の硬度分布を、Ti-6%Al-4%V合金を本発明法により処理した場合について示すものであり、この場合にも純チタンの場合と同様、短時間処理で深い硬化層が得られることを示している。

【0022】次に、処理条件を種々変化させて実験を行った結果について説明する。実験に用いたガスはCO<sub>2</sub>、Ar、He、N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>であり、CO<sub>2</sub>ガス分圧を1/20～2/3、処理温度を300℃～1000℃、混合ガス中のO<sub>2</sub>分圧を1/20～1/5と変化した。このような処理材について、荷重5gの微小硬度計による深さ方向の硬度分布、及び表面粗さ計による表面粗さR<sub>max</sub>を評価した。

【0023】（実験1）混合ガス中のO<sub>2</sub>分圧を1/10とした条件下でCO<sub>2</sub>ガス分圧を1/2に設定し、300℃～1000℃で10時間加熱処理後、炉冷してサンプルを作成した。その後、これらサンプルの深さ方向の硬度分布を測定した。その結果を表1に示す。表1中、硬化層の欄はHv500以上の硬化層が5 $\mu$ m以上形成されたか否かを示すものであり、硬化層がこのような条件を満足するものを○、満足しないものを×で示す。

【0024】

【表1】

10

20

30

40

番号	チタン材	混合ガス	加熱温度 (°C)	硬化層
1-1	純Ti	CO <sub>2</sub> + Ar	300	×
1-2	Ti-6Al-4V	CO <sub>2</sub> + Ar	300	×
1-3	純Ti	CO <sub>2</sub> + Ar	600	×
1-4	純Ti	CO <sub>2</sub> + Ar	650	×
1-5	純Ti	CO <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	650	×
1-6	純Ti	CO <sub>2</sub> + He	650	×
1-7	純Ti	CO <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> + Ar	650	×
1-8	Ti-6Al-4V	CO <sub>2</sub> + Ar	650	×
1-9	Ti-6Al-4V	CO <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	650	×
1-10	Ti-6Al-4V	CO <sub>2</sub> + He + Ar	650	×
1-11	純Ti	CO <sub>2</sub> + Ar	700	○
1-12	純Ti	CO <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	700	○
1-13	純Ti	CO <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> + Ar	700	○
1-14	Ti-6Al-4V	CO <sub>2</sub> + Ar	700	○
1-15	Ti-6Al-4V	CO <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	700	○
1-16	Ti-6Al-4V	CO <sub>2</sub> + Ar + N <sub>2</sub>	700	○
1-17	純Ti	CO <sub>2</sub> + Ar	900	○
1-18	Ti-6Al-4V	CO <sub>2</sub> + Ar	900	○
1-19	純Ti	CO <sub>2</sub> + Ar	1000	○
1-20	純Ti	CO <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	1000	○
1-21	Ti-6Al-4V	CO <sub>2</sub> + Ar	1000	○
1-22	Ti-6Al-4V	CO <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	1000	○

【0025】この表に示すように、700°C以上での加熱処理によって、Hv500以上の硬化層が5μm以上形成されることが確認された。

【0026】(実験2) 混合ガス中のO<sub>2</sub> 分圧を1/10とした条件下でCO<sub>2</sub> ガス分圧を1/20~2/3と変化させ、800°Cで3時間加熱処理後、炉冷してサンプルを作成した。その後、これらサンプルの硬度分布、表面粗さを測定した。その結果を表2に示す。表2中、

硬化層の欄は、実験1と同様、Hv500以上の硬化層が5μm以上形成されたか否かを示すものであり、表面粗さの欄は、R<sub>a</sub>が10μm以下か否かを示すものであって、これを満たすものを○、満たさないものを×で示す。

【0027】

【表2】

番号	チタン材	混合ガス	CO <sub>2</sub> 分圧	硬化層	表面粗さ
2-1	純Ti	CO <sub>2</sub> + Ar	1/20	○	○
2-2	純Ti	CO <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	1/20	○	○
2-3	Ti-6Al-4V	CO <sub>2</sub> + Ar	1/20	○	○
2-4	純Ti	CO <sub>2</sub> + Ar	1/4	○	○
2-5	純Ti	CO <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	1/4	○	○
2-6	純Ti	CO <sub>2</sub> + He	1/4	○	○
2-7	純Ti	CO <sub>2</sub> + Ar + N <sub>2</sub>	1/4	○	○
2-8	Ti-6Al-4V	CO <sub>2</sub> + Ar	1/4	○	○
2-9	Ti-6Al-4V	CO <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	1/4	○	○
2-10	Ti-6Al-4V	CO <sub>2</sub> + He + N <sub>2</sub>	1/4	○	○
2-11	純Ti	CO <sub>2</sub> + Ar	1/2	○	○
2-12	純Ti	CO <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	1/2	○	○
2-13	Ti-6Al-4V	CO <sub>2</sub> + Ar	1/2	○	○
2-14	純Ti	CO <sub>2</sub> + Ar	3/5	○	×
2-15	純Ti	CO <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	3/5	○	×
2-16	Ti-6Al-4V	CO <sub>2</sub> + Ar	3/5	○	×
2-17	純Ti	CO <sub>2</sub> + Ar	2/3	○	×
2-18	純Ti	CO <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	2/3	○	×
2-19	純Ti	CO <sub>2</sub> + Ar + N <sub>2</sub>	2/3	○	×
2-20	Ti-6Al-4V	CO <sub>2</sub> + Ar	2/3	○	×
2-21	Ti-6Al-4V	CO <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	2/3	○	×
2-22	Ti-6Al-4V	CO <sub>2</sub> + He + N <sub>2</sub>	2/3	○	×

【0028】この表に示すように、CO<sub>2</sub> 分圧が1/20でも十分な硬化層が形成され、CO<sub>2</sub> 分圧が1/20でも硬化処理が可能であることが確認された。また、CO<sub>2</sub> 分圧が1/2を超えた場合、表面粗さが10 μm以上と劣化することが確認された。

【0029】(実験3) 混合ガスの酸素分圧を500℃以上の温度範囲で1/5～1/20と変化させ、CO<sub>2</sub> 分圧を1/2に設定して800℃で3時間加熱処理後、

炉冷してサンプルを作成した。その後、これらサンプルの表面粗さを測定した。その結果を表3に示す。表3中、表面粗さの欄は、R<sub>max</sub> が5 μm以下か否かを示すものであって、これを満たすものを○、満たさないものを×で示す。

【0030】

【表3】

番号	チタン材	混合ガス	O <sub>2</sub> 分圧	表面粗さ
3-1	純Ti	CO <sub>2</sub> + Ar	1/5	×
3-2	純Ti	CO <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	1/5	×
3-3	純Ti	CO <sub>2</sub> + He	1/5	×
3-4	純Ti	CO <sub>2</sub> + Ar + N <sub>2</sub>	1/5	×
3-5	Ti-6Al-4V	CO <sub>2</sub> + Ar	1/5	×
3-6	Ti-6Al-4V	CO <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	1/5	×
3-7	純Ti	CO <sub>2</sub> + Ar	1/8	×
3-8	純Ti	CO <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	1/8	×
3-9	Ti-6Al-4V	CO <sub>2</sub> + Ar	1/8	×
3-10	Ti-6Al-4V	CO <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	1/8	×
3-11	純Ti	CO <sub>2</sub> + Ar	1/10	○
3-12	純Ti	CO <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	1/10	○
3-13	純Ti	CO <sub>2</sub> + He	1/10	○
3-14	純Ti	CO <sub>2</sub> + Ar + He	1/10	○
3-15	Ti-6Al-4V	CO <sub>2</sub> + Ar	1/10	○
3-16	Ti-6Al-4V	CO <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	1/10	○
3-17	純Ti	CO <sub>2</sub> + Ar	1/20	○
3-18	純Ti	CO <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	1/20	○
3-19	Ti-6Al-4V	CO <sub>2</sub> + Ar	1/20	○
3-20	Ti-6Al-4V	CO <sub>2</sub> + He	1/20	○

【0031】この表に示すように、500℃以上の温度における混合ガスの酸素分圧が1/10以下の場合、R<sub>max</sub>が5μm以下と極めて良好な表面状態が得られることが確認された。

【0032】

【発明の効果】この発明によれば、表面の荒れを伴うことなく、簡便に、深い硬化層が得られるチタン材の表面硬化処理方法が提供される。

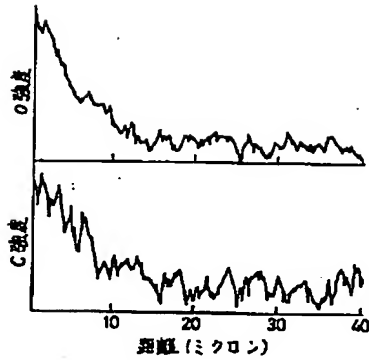
【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の方法を行った場合の試料表面から厚さ方向の酸素及び炭素の濃度分布を示す図。

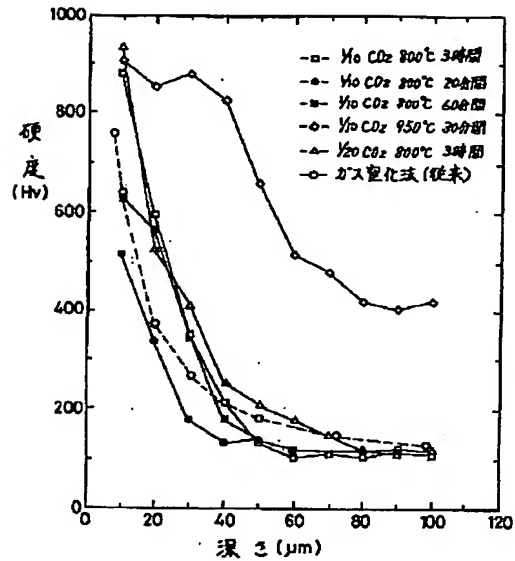
【図2】この発明の方法により処理された純チタン試料及び比較例の試料における表面から深さ方向の硬度分布を示す図。

【図3】この発明の方法により処理されたTi-6%Al-4%V合金試料における表面から深さ方向の硬度分布を示す図。

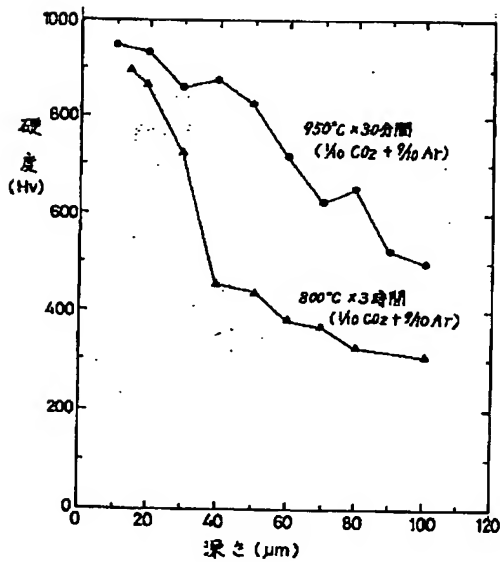
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 大屋 廣茂  
神奈川県厚木市上依知字上ノ原3012番地3  
大屋熱処理株式会社内

(72)発明者 伊藤 経教  
神奈川県厚木市上依知字上ノ原3012番地3  
大屋熱処理株式会社内